

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-246856

(43)Date of publication of application : 14.09.1999

(51)Int.Cl.

C09K 11/64  
C09K 11/00  
C09K 11/08  
H01J 9/227  
H01J 11/02

(21)Application number : 10-193000

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 08.07.1998

(72)Inventor : KADO HIROYUKI  
OTANI MITSUHIRO  
AOKI MASAKI

(30)Priority

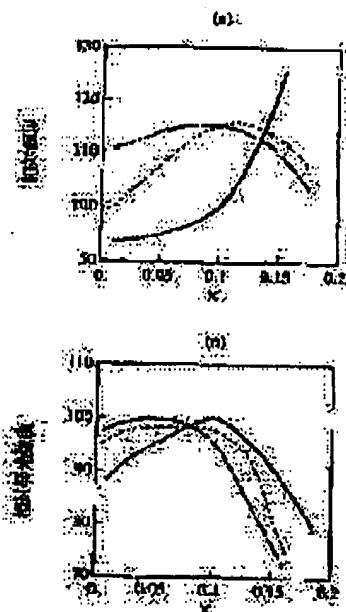
Priority number : 10 140 Priority date : 05.01.1998 Priority country : JP

### (54) PHOSPHOR MATERIAL, PHOSPHOR MEMBRANE AND PLASMA DISPLAY PANEL

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a high luminance and high picture quality of a plasma display panel by enabling the formation of phosphor layer having excellent luminance and emission intensity.

**SOLUTION:** In the phosphor material expressed by  $\text{BaMgAl}_x\text{O}_z$ :  $\text{Eu}^{2+}$  the amount of the  $\text{Eu}^{2+}$  ion substitution is set to 8% or less, preferably 1 to 6% in atomic ratio to the Ba element in the mother material  $\text{BaMgAl}_x\text{O}_z$ . This phosphor material is used as the blue phosphor for forming phosphor layer of the plasma display panel.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.01.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3202964

[Date of registration] 22.06.2001

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-246856

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月14日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
C 0 9 K 11/64	CPM	C 0 9 K 11/64	CPM
11/00		11/00	A
11/08		11/08	B
			H
H 0 1 J 9/227		H 0 1 J 9/227	E
審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

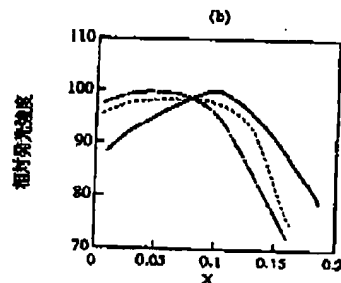
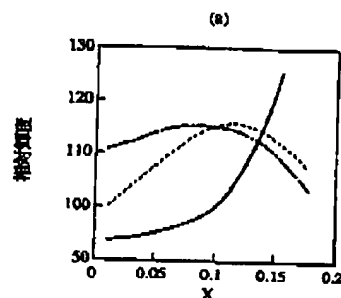
(21) 出願番号	特願平10-193000	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成10年(1998) 7月8日	(72) 発明者	加道 博行 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平10-140	(72) 発明者	大谷 光弘 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(32) 優先日	平10(1998) 1月5日	(72) 発明者	青木 正樹 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 中島 司朗

(54) 【発明の名称】 蛍光体材料、蛍光体膜およびプラズマディスプレイパネル

(57) 【要約】

【課題】 輝度や発光強度の良好な蛍光体層の形成を可能とし、プラズマディスプレイパネル等の高輝度化や高画質化を実現する。

【解決手段】  $\text{BaMgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$  で表される蛍光体材料において、母体材料である  $\text{BaMgAl}_2\text{O}_4$  の Ba 元素に対する  $\text{Eu}^{2+}$  イオンの置換量を 8 at% 以下、好ましくは 1~6 at% に設定する。そして、この蛍光体材料を、青色蛍光体として、プラズマディスプレイパネルの蛍光体層を形成するのに用いる。



(2)

特開平11-246856

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 母体材料中の置換対象の元素がEu<sup>2+</sup>イオンで置換された蛍光体材料であって、前記置換対象の元素に対するEu<sup>2+</sup>イオンの置換量が8at%以下であることを特徴とする蛍光体材料。

【請求項2】 前記置換対象の元素に対するEu<sup>2+</sup>イオンの置換量が1～6at%であることを特徴とする請求項1記載の蛍光体材料。

【請求項3】 BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>で表され、且つ母体材料であるBaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>のBa元素に対するEu<sup>2+</sup>イオンの置換量が8at%以下であることを特徴とする蛍光体材料。

【請求項4】 母体材料であるBaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>のBa元素に対するEu<sup>2+</sup>イオンの置換量が1～6at%であることを特徴とする請求項3記載の蛍光体材料。

【請求項5】 前記BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>におけるyの値が10、zの値が17であることを特徴とする請求項3又は4記載の蛍光体材料。

【請求項6】 前記BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>におけるyの値が14、zの値が23であることを特徴とする請求項3又は4記載の蛍光体材料。

【請求項7】 請求項1～6記載の蛍光体材料粒子が結着されてなることを特徴とする蛍光体膜。

【請求項8】 放電セル内で紫外線を放射し蛍光体層で可視光に変換することによって発光するプラズマディスプレイパネルであって、

前記蛍光体層には、

請求項1～6記載の蛍光体材料が、青色蛍光体材料として用いられていることを特徴とするプラズマディスプレイパネル。

【請求項9】 放電セル内で紫外線を放射し蛍光体層で可視光に変換することによって発光するプラズマディスプレイパネルであって、

前記蛍光体層には、

母体材料中の置換対象の元素が8at%以下の置換量でEu<sup>2+</sup>イオンに置換された蛍光体材料が、青色蛍光体材料として用いられていることを特徴とするプラズマディスプレイパネル。

【請求項10】 基板上に蛍光体層を形成する方法であって、

母体材料中の置換対象の元素が8at%以下の置換量でEu<sup>2+</sup>イオンに置換された蛍光体材料を、バインダと共に前記基板上に配設する蛍光体配設ステップと、

前記蛍光体材料が配設された基板を焼成する焼成ステップとからなることを特徴とする蛍光体層の形成方法。

【請求項11】 前記蛍光体配設ステップでは、前記蛍光体材料からなる粒子とバインダとを混合したインキまたはシートを、前記基板上にコートすることを特徴とする請求項10記載の蛍光体層の形成方法。

【請求項12】 第1のパネル基板上に、母体材料中の

2

置換対象の元素が1～6at%の置換量でEu<sup>2+</sup>イオンに置換された蛍光体材料を、バインダと共に配設する蛍光体配設ステップと、

蛍光体材料を配設した第1のパネル基板を焼成する焼成ステップと、

前記焼成ステップ後の第1のパネルに第2のパネル基板を重ねて封着する封着ステップとを備えることを特徴とするプラズマディスプレイパネルの製造方法。

【請求項13】 前記蛍光体配設ステップでは、前記蛍光体材料からなる粒子とバインダとを混合してなるインキまたはシートを、第1のパネル基板上に配設することを特徴とする請求項12記載のプラズマディスプレイパネルの製造方法。

【請求項14】 前記封着ステップでは、前記焼成ステップ後の第1のパネルに第2のパネル基板を封着剤を介して重ね、焼成することによって封着することを特徴とする請求項12または13記載のプラズマディスプレイパネルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラズマディスプレイパネルなどの蛍光体層に関し、特に蛍光体層の形成に用いられ紫外線で励起する蛍光体材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】プラズマディスプレイパネル（以下、PDPと記載する）は、小さい奥行きで大画面を実現することが可能なディスプレイとして注目されており、大別して直流型（DC型）と交流型（AC型）とに分けられるが、現在ではAC型が主流となっている。

【0003】図4は、一般的な交流型のPDPの一例を示す概略断面図である。本図において、41は前面ガラス基板（フロントカバープレート）であって、この前面ガラス基板41の表面上に表示電極42が形成され、その上から、誘電体ガラス層43及び酸化マグネシウム（MgO）誘電体保護層44がコートされている。また、45は背面ガラス基板（バックプレート）であって、この背面ガラス基板45の表面上には、アドレス電極46および隔壁47、蛍光体層50～52が設けられている。この蛍光体層50～52は、カラー表示のために、赤50、緑51、青52の3色の蛍光体層が順に配置されている。前面ガラス基板41と背面ガラス基板45とは、電極42、46どうしが対向するように配されて封着されており、隔壁47間には放電ガスが封入されて放電空間48が形成されている。各放電空間48では、表示電極42間の放電によって波長の短い紫外線（波長147nm）を発生し、各蛍光体層50～52を励起発光させることによって、赤、緑、青の各色を発光するようになっている。

【0004】このようなPDPにおいて、蛍光体層は、

50

(3)

特開平11-248856

3

紫外線で励起発光する蛍光体粒子を含むインキやシートをパネル基板上に配設し、その後、500℃前後で焼成し、インキやシート中に存在する有機バインダー成分を焼失させる工程を通して形成される。各色の蛍光体粒子としては、母体材料を構成する金属元素が部分的にEuやMnなどの付活剤で置換された構造のものが多く用いられている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで、このような焼成プロセスにおいて、蛍光体層を形成する蛍光体粒子は熱変化を起こし、蛍光体層の輝度や色度が劣化することが知られている。特に、付活剤としてEu<sup>2+</sup>イオンを含む青色蛍光体は、焼成による輝度や発光色度の劣化が顕著である。このような問題に対して、蛍光体の熱劣化を改善する工夫もなされている。例えば、光技術コンタクトVol. 34 No. 1 (1998) P. 23~24には、従来からBaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>が優れた青色蛍光体として知られていたが、パネル動作中の劣化と色度変化が問題となっていたことや、この点を改善するものとしてBaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>が開発され、パネル製作時の焼成による輝度劣化も改善されたことが記載されている。

【0008】しかしながら、ディスプレイの高品位化への要求が高まる中で、PDPにおいても、輝度や画質を向上させるために、更に蛍光体層の輝度や色度の劣化を抑えて、発光強度（輝度を色度のγ値で割った値）を向上させる技術が望まれている。本発明は、このような背景のもとになされたものであって、輝度や発光強度の良好な蛍光体層の形成を可能とし、PDP等の高輝度化や高画質化を実現することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明は、母体材料中の置換対象の元素がEu<sup>2+</sup>イオンで置換された蛍光体材料、特に組成式がBaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>で表される蛍光体において、置換対象の元素（Ba）に対するEu<sup>2+</sup>イオンの置換量を8at%以下（好ましくは1~6at%）に設定した。

【0008】組成式がBaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>で表される蛍光体をはじめとして、母体材料中の置換対象の元素が付活剤としてのEu<sup>2+</sup>イオンで置換された構造の青色蛍光体材料において、従来は、置換対象の元素に対するEu<sup>2+</sup>イオンの置換量が10~15at%のものが用いられてきたが、上記本発明の蛍光体材料を用いて蛍光体層を形成することによって、従来よりも輝度並びに発光強度を向上させることができる。そして、このような蛍光体材料を青色蛍光体材料として用いると、PDPの画質及び輝度を向上が可能となる。これは、PDPを作製する際に、蛍光体材料を塗布した後、焼成してバインダーを焼失させて蛍光体層を形成するが、その後パネルを封着する工程でも焼成がなされるので、蛍光体材料は

4

2度以上焼成にさらされることになり、このような条件下では、Eu<sup>2+</sup>イオンの置換量を上記のように従来より小さい範囲に設定しておく方が、高輝度及び高発光強度が得られるためである。

【0009】

【発明の実施の形態】先ず、本発明の概要を説明する。上述したように、PDPの蛍光体層には、母体材料を構成する金属元素が部分的に付活剤で置換された構造の蛍光体材料が多く用いられている。例えば、BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>で表される青色蛍光体材料においては、母体材料であるBaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>を構成するBa元素がEu<sup>2+</sup>イオンで置換された構造となっている。

【0010】従来、このようなタイプの青色蛍光体材料において、上記したとおり、置換対象の元素（Ba）に対するEu<sup>2+</sup>イオンの置換量が10~15at%程度に設定されていたが、その理由は以下のように考察される。蛍光体層は、基本的に、蛍光体材料からなる粒子をバインダーと混合して塗布し、その後、500℃前後で焼成を行いバインダーを焼失させるという工程を通して行われる。

【0011】ここで、BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>のような蛍光体材料においては、Eu<sup>2+</sup>イオンの置換量を大きく設定するほど、蛍光体材料の初期の輝度は向上する一方、耐熱性が低下するため焼成に伴う蛍光体の輝度や発光強度の低下が大きくなる傾向があるので、この点を考慮した上で、焼成後の蛍光体層の輝度及び発光強度が優れた値をとるように、Eu<sup>2+</sup>イオンの置換量が上記範囲（10~15at%）に設定されていたものと考えられる。

【0012】ところで、実際にPDPを作製する際には、蛍光体層を形成した後、前面パネルと背面パネルと封着するために通常400℃程度の温度で焼成が行われる。即ち、蛍光体層の蛍光体は、2度焼成にさらされることになる。従来は、この封着時の焼成は、蛍光体層を形成するときの焼成温度（500℃前後）と比べるとかなり低い温度でなされるので、蛍光体にあまり影響を及ぼさないと考えられていたが、本発明者等は、この2度目の焼成によっても蛍光体層の発光強度にかなり影響が及ぶことを発見した。そして、このように2度にわたって蛍光体材料が焼成にさらされる場合には、蛍光体材料のEu<sup>2+</sup>イオンの置換量を従来より低い8at%以下に設定したものをを用いる方が、蛍光体層の輝度及び発光強度が優れ、特にEu<sup>2+</sup>イオンの置換量を1~6at%の範囲に設定することが好ましいことがわかった。

【0013】以下、本発明の実施の形態について説明する。図1は、本発明の一実施形態にかかる交流面放電型PDPの概略を示す断面図である。図1ではセルが1つだけ示されているが、赤、緑、青の各色を発光するセルが多数配列されてPDPが構成されている。

【0014】このPDPは、前面ガラス基板（フロント

(4)

特開平11-246856

5

カバープレート) 11上に表示電極12と誘電体ガラス層13、保護層14が配された前面パネルと、背面ガラス基板(バックプレート) 15上にアドレス電極16、可視光反射層17、隔壁18および蛍光体層19が配された背面パネルとが貼り合わせられ、前面パネルと背面パネルとの間に形成される放電空間内に放電ガスが封入された構成となっており、以下に示すように作製される。

【0015】(前面パネルの作製) 前面パネルは、前面ガラス基板11上に表示電極12を形成し、その上を鉛系の誘電体ガラス層13で覆い、更に誘電体ガラス層13の表面に保護層14を形成することによって作製する。本実施の形態では、表示電極12は銀電極であって、銀電極用のペーストをスクリーン印刷で塗布した後焼成する方法で形成する。また、誘電体ガラス層13は、鉛系のガラス材料を含むペーストをスクリーン印刷法で塗布し焼成することによって形成する。ガラス材料の組成は、例えば、酸化鉛[PbO] 70重量%、酸化硼素[B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] 15重量%、酸化珪素[SiO<sub>2</sub>] 15重量%とする。次に、上記の誘電体ガラス層13上に、CVD法(化学蒸着法)で酸化マグネシウム(MgO)の保護層14を形成する。

【0016】(背面パネルの作製) 背面ガラス基板15上に、銀電極用のペーストをスクリーン印刷しその後焼成する方法によってアドレス電極16を形成し、その上に、TiO<sub>2</sub>粒子と誘電体ガラス粒子とを含むペーストをスクリーン印刷法で塗布して焼成することによって可視光反射層17を形成し、同じくガラス粒子を含むペーストをスクリーン印刷法を用いて所定のピッチで繰返し塗布した後、焼成することによって隔壁18を形成する。そして、隔壁18に挟まれた各空間内に、赤色蛍光体、緑色蛍光体、青色蛍光体の中の1つをバインダーと共に配設し、空気中で焼成してバインダーを焼失させることによって、蛍光体粒子が膜状に結着してなる蛍光体層19を形成する。この蛍光体層19の形成方法および用いる蛍光体材料については後で詳述する。尚、本実施の形態では、40インチクラスのハイビジョンテレビに合わせて、誘電体ガラス層13の膜厚は約20μm、保護層14の膜厚は1.0μm程度とする。また、隔壁18の高さは0.1~0.15mm、隔壁ピッチは0.15~0.3mm、蛍光体層19の膜厚は5~50μmとする。

【0017】(パネル張り合わせによるPDPの作製) 次に、このように作製した前面パネルと背面パネルとを、前面パネルの表示電極と背面パネルのアドレス電極とが直交するように重ね合わせると共に、封着用ガラスを介挿させ、450℃前後で10~20分間焼成して封着する。そして、一旦パネル内部のガスを抜くために、パネル内を高真空(8×10<sup>-7</sup>Torr)に排気しながらパネルを焼成する(例えば、350℃程度で1時

6

間)。そして、放電ガスを封入することによってPDPが作製される。なお、本実施の形態で用いる放電ガスは、Ne-Xe系で、Xeの含有量は5体積%とし、封入圧力は500~800Torrの範囲に設定する。

【0018】(蛍光体層の形成方法及び用いる蛍光体について) 図2は蛍光体層19を形成する際に用いるインキ塗布装置20の概略構成図である。図2に示されるように、インキ塗布装置20において、サーバ21には蛍光体インキが貯えられており、加圧ポンプ22は、このインキを加圧してヘッド23に供給する。ヘッド23には、インキ室23aおよびノズル24が設けられており、加圧されてインキ室23aに供給されたインキは、ノズル24から連続的に噴射されるようになっている。また、ヘッド23は、背面ガラス基板15上を走査されるようになっている。このヘッド23の走査は、本実施の形態ではヘッド23を直線駆動するヘッド走査機構(不図示)によってなされるが、ヘッド23を固定して背面ガラス基板15を直線駆動してもよい。ヘッド23を走査しながら、ノズル24からインキを連続的なインキ流25(ジェットライン)を形成するように噴射することによって、背面ガラス基板15上の隔壁18と隔壁18の間に、蛍光体インキが均一的に塗布される。

【0019】ここで用いる蛍光体インキは、各色蛍光体粒子と有機バインダーと溶剤とが混合され適度な粘度(25℃で10~1000センチポアズ)となるように調合されたものであり、必要に応じて、更に界面活性剤、シリカ等を添加混合してもよい。

【0020】赤色蛍光体としては、例えば、YBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>や(YaGd...)BO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>を挙げることができる。YBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>は、母体材料であるYBO<sub>3</sub>を構成するY元素がEu<sup>3+</sup>で置換された構造であり、(Y,Gd...)BO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>は、母体材料である(Y,Gd...)BO<sub>3</sub>を構成するY元素及びGd元素がEu<sup>3+</sup>で置換された構造である。

【0021】緑色蛍光体としては、例えば、Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup>やBaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>:Mn<sup>2+</sup>を挙げることができる。Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup>は、母体材料であるZn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>を構成するZn元素がMn<sup>2+</sup>イオンで置換された構造であり、BaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>:Mn<sup>2+</sup>は、母体材料であるBaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>を構成するBa元素がMn<sup>2+</sup>で置換された構造である。これらの赤色、緑色蛍光体は、PDPにおいて一般的に用いられているものをそのまま用いる。

【0022】一方、青色蛍光体としては、BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>で表わされるものを用いる。母体材料であるBaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>を構成するBa元素に対するEu<sup>2+</sup>の置換量が10~15%程度のものはPDPにおいても既に用いられているが、本実施の形態では、Ba元素に対するEu<sup>2+</sup>の置換量が、従来よりも低い8at%以下に設定されたものを用いる。これらの赤、緑、青の

(5)

特開平11 248856

8

各色蛍光体は、平均粒径1~7 $\mu$ mの粒子状のものを用いる。

【0023】バインダとしては、エチルセルローズやアクリル樹脂を用い（インキ中の0.1~10重量%）、溶剤としてタービネオール（ $C_{10}H_{18}O$ ）を用いることが好ましい。また、これ以外にも、バインダーとしてはPMMAやポリビニルアルコールなどの高分子を、溶剤としてはジエチレングリコールメチルエーテルなどの有機溶剤や水を用いる事ができる。

【0024】このようにして、赤、青、緑の各色蛍光体を配設した後、背面ガラス基板15を焼成炉に入れて、500℃前後の温度で10~20分間焼成する。この焼成によって、蛍光体インキ、ペーストに含まれる有機バインダあるいはシートの樹脂が焼失し、蛍光体粒子が膜状に結着してなる蛍光体層19が形成される。

【0025】なお、ここでは、蛍光体インキをノズルから吐出させながら走査する方法で蛍光体を配設したが、これ以外に、蛍光体ペーストをスクリーン印刷法で塗布する方法でも蛍光体を配設することはできる。またこの他に、各色の蛍光体材料を含有する感光性樹脂のシートを作製し、これを背面ガラス基板15の隔壁18を配した側の面に貼り付け、フォトリソグラフィでパターンニング現象することにより不要な部分を除去する方法によっても蛍光体を配設することができる。

【0026】（蛍光体材料の製法について）上記の各色蛍光体は、例えば以下の方法で製造することができる。  
青色蛍光体である $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ の製法：原料として、炭酸バリウム（ $BaCO_3$ ）、炭酸マグネシウム（ $MgCO_3$ ）、酸化アルミニウム（ $\alpha-Al_2O_3$ ）及び酸化ユーロピウム（ $Eu_2O_3$ ）を、（Baのモル数とEuのモル数の和）とMgのモル数とAlのモル数の比が、1:1:10となるように混合する。ここで、Baのモル数とEuのモル数との比率は、目的とする蛍光体のBa元素に対する $Eu^{2+}$ イオンの置換量に基づいて設定する。例えば、Ba元素に対する $Eu^{2+}$ イオンの置換量を8at%に設定する場合、Baのモル数とEuのモル数との比率は、92:8である。従って、配合する炭酸バリウムと酸化ユーロピウムと炭酸マグネシウムと酸化アルミニウムのモル比は、92:4:100:500に定める。そして、上記の混合物に、適量のフラックス（ $AlF_3$ 、 $BaCl_2$ ）を加えてボールミルで混合する。そして、還元性雰囲気（ $H_2$ 、N<sub>2</sub>中）の下で、1400℃~1650℃の温度で所定時間（例え

ば0.5時間）焼成することによって、所定の $Eu^{2+}$ イオンの置換量を持つ $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ の粒子が得られる。

【0027】赤色蛍光体である $YBO_3:Eu^{3+}$ の製法：原料として水酸化イットリウム $Y(OH)_3$ と硼酸（ $H_3BO_3$ ）と酸化ユーロピウム（ $Eu_2O_3$ ）を、（Yのモル数とEuのモル数の和）とBのモル数との比が、1:1となるように配合する。ここで、Yのモル数とEuのモル数との比率は、目的物である蛍光体のY元素に対する $Eu^{3+}$ イオンの置換量に基づいて設定する。そして、上記の混合物に、適量のフラックスを加えてボールミルで混合する。そして、空気中で、1200℃~1450℃の温度で所定時間（例えば1時間）焼成することによって、所定の $Eu^{3+}$ イオン置換量を持つ $YBO_3:Eu^{3+}$ の粒子が得られる。

【0028】緑色蛍光体である $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ の製法：原料として、酸化亜鉛（ $ZnO$ ）、酸化珪素（ $SiO_2$ ）及び酸化マンガン（ $Mn_2O_3$ ）を、（Znのモル数とMnのモル数との和）とSiのモル数との比が、2:1になるように配合する。ここで、Znのモル数とMnのモル数との比率は、目的物である蛍光体のZn元素に対する $Mn^{2+}$ の置換量に基づいて定める。次に、ボールミルで混合する。その後、空気中で1200℃~1350℃の温度で所定時間（例えば0.5時間）焼成することによって、所定の $Mn^{2+}$ の置換量を持つ $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ の粒子が得られる。

【0029】

【実施例】上記実施の形態に基づいて、実施例のPDPを作製した。緑色蛍光体は、 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ （Mnの含有量は2.3重量%）、青色蛍光体は、 $YBO_3:Eu^{3+}$ （Y元素に対する $Eu^{3+}$ の置換量は0.1）を用いた。青色蛍光体は、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ であって、母体材料のBa元素に対する $Eu^{2+}$ イオンの置換量は、表1のNo.1~4に示すように、0.5、2.0、5.0、8.0at%の各値に設定したものを用いた。なお、表1においては、青色蛍光体の組成が、 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ と表現されている。これは $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ と同じ蛍光体を表わすが、母体材料のBa元素に対する $Eu^{2+}$ イオンの置換量を示すx値が式中に記載されているものである。

【表1】

(6)

特開平11-248858

9

10

パネルの構成および特性(蛍光体膜厚:20 $\mu$ m、放電ガス圧:500Torr)			
パネル 番号	青色蛍光体材料 $\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}_x$	色温度無調整輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	色温度調整輝度 (cd/m <sup>2</sup> )
	x		
1	0.005	460	400
2	0.020	500	450
3	0.050	520	460
4	0.080	540	425
5	0.100	550	350

【0030】各色蛍光体の平均粒径は約3 $\mu$ m、蛍光体層作製後の焼成は520℃で10分間、パネル張り合わせ時の焼成は460℃で10分間行った。また、蛍光体層の膜厚は20 $\mu$ m、放電ガス圧は500Torrに設定した。なお、表1のパネルNo. 5は、比較例のPDPに関するものであって、Ba元素に対するEu<sup>2+</sup>イオンの置換量を10at% (x=0.100) に設定した以外は実施例と同様に作製したPDPである。

【0031】〈実験1〉このようにして作製した実施例及び比較例の各PDPについて、色温度無調整輝度並びに色温度調整輝度を測定した。色温度無調整輝度とは、3色に同じ信号を入力させて(即ち3色の各放電空間で同等の紫外線を発生させて)白色表示した場合の輝度であり、色温度調整輝度は、各色の信号を調整して色温度9500度の白色を表示した場合の輝度である。これらの輝度の測定は、放電維持電圧150V、周波数30kHzの放電条件で行った。そして、その測定結果は上記表1に示されている。

【0032】表1の測定結果を見ると、色温度無調整輝度については、No. 1~4 (x=0.005~0.080) と比べてNo. 5 (x=0.100) の方が高い値を示しているが、色温度調整輝度については、No. 5 (x=0.100) と比べてNo. 1~4 (x=0.005~0.080) の方が高い値を示している。この結果は、PDPにおいて、青色蛍光体のx値を従来よりも小さい0.08以下に設定することによって、従来よりもパネル輝度を向上できることを示している。特にNo. 2 (x=0.020) 及びNo. 3 (x=0.050) の色温度調整輝度は高い値を示している。この色温度調整輝度の測定は、実際のPDPにおいて画質を向上させるためには白バランスを取る必要があることを考慮して行っており、色温度調整輝度が高いほど画質を保ちながら高い輝度が得られる。

【0033】そして、上記のように青色蛍光体のx値を0.08以下に設定することにより高いパネル輝度が得られるようになったのは、青色蛍光体の発光強度が高くなったためと考えられる。即ち、PDPで良好な画質を得るには、白バランスで色温度を9000度以上とすることが要求されるが、青色蛍光体は、通常、他の色の蛍

光体と比べて輝度が低いので、すべての色を同じ信号で点灯させた場合、色温度は6000度前後となり良好な画質が得られない。色温度を9000度以上とするためには、信号調整を行って、青色と比べて緑色と赤色の輝度を落とす必要があるが、青色の蛍光体の発光強度が高いほど、緑色と赤色の輝度を落とす割合は少なくなり、色温度調整輝度は高い値を得ることができる。

【0034】なお、No. 1 (x=0.005) では、No. 2 (x=0.020) よりも色温度調整輝度は低くなっているが、これは、青色蛍光体のEu<sup>2+</sup>イオンの量が少なすぎて、紫外線の励起効率が高いためと考えられる。

【0035】〈実験2〉青色蛍光体材料であるBaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>について、以下のようにして、Eu<sup>2+</sup>イオンの置換量と耐熱性との関係調べた。上述した製法でBaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>を作製するに際して、酸化ユーロピウム(Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の添加量を変化させることによって、様々なx値(Eu<sup>2+</sup>イオンの置換量)を持つBa<sub>1-x</sub>MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sub>x</sub>を作製した。そして、作製した各蛍光体材料を用いて、蛍光体ペーストを作製して基板上に塗布し、空気中で520℃にて10分間焼成することによって、蛍光体層を形成した。そして、形成した蛍光体層を、更に空気中で460℃にて10分間焼成した。

【0036】ここで、520℃で焼成する前(未焼成時)、520℃で焼成した後(1回焼成後)、460℃で焼成した後(2回焼成後)において、蛍光体層にUVランプで紫外線を照射しながら蛍光体層の輝度及び発光強度を調べた。輝度は、輝度計を用いて測定した。発光強度は、分光光度計を用いて蛍光体層からの発光スペクトルを測定し、この測定値から色度のy値を算出し、この色度のy値と輝度の測定値とから求めた(輝度/色度のy値)。

【0037】図3は、この測定結果を示すものであって、(a)はx値と相対輝度との関係、(b)はx値と相対発光強度を示す特性図である。各図中において、実線は未焼成時、破線は1回焼成後、一点鎖線は2回焼成後の特性を示している。また図3(a)、(b)における相対輝度および相対発光強度の値はいずれも、x=



(7)

特開平11-246856

11

0.1の蛍光体で未焼成時についての値を100としたときの指標で表示してある。

【0038】図3(a), (b)の特性図より、以下のことがわかる。\*未焼成時では、x値が大きいほど輝度も高くなっているが、発光強度はx値が0.1付近で最高となっている。\*1回焼成後では、輝度はx値が0.1より少し大きいところで最高となっており、発光強度は、x値が0.1以下の範囲ではほぼ一定の値であるが、x値が0.1を越えるとx値が増加するに従って低下している。これより、1回焼成後の測定結果に基づいて判定する場合には、従来のようにx値を0.1~0.15程度に設定することが、高性能の蛍光体層を得るの適しているということが導かれる。\*2回焼成後では、輝度は、x値が0.1より少し小さいところで最高値を示し、x値がかなり小さくとも高い値を保っている。発光強度は、x=0.03~0.06付近で最も高く、x=0.08を越えた範囲ではかなり低下する。これより、2回焼成後では、x値は0.08以下、特に0.01~0.06、その中でも0.03~0.06の範囲が好ましいことがわかる。

【0039】\*特に注目すべきことは、x値が0.08より大きい範囲と0.08以下の範囲とでは、焼成により発光強度に及ぶ影響が逆の傾向を示していることである。即ち、x値が0.08より大きい範囲では、未焼成時に比べて焼成後の方が発光強度が低くなっているのに対して、x値が0.08以下の範囲ではむしろ、未焼成時よりも焼成後の方が発光強度が高くなっており、更に1回焼成後よりも2回焼成後の方が輝度及び発光強度が高くなっている。このような傾向の違いは、蛍光体を焼成するのに伴って、Eu<sup>2+</sup>イオンが酸化される一方、水分などの不純物が除去されたり結晶性が向上し、これが発光強度の向上に寄与するが、x値が0.08より大きい範囲では、前者の影響の方が大きいのにに対して、x値が0.08以下では、後者の影響が大きいために生じるものと考えられる。

【0040】なお、本実験では、520℃で焼成した後に460℃で焼成する場合について調べたが、500℃程度で焼成した後に350℃程度で焼成する場合や、同程度の温度(例えば460℃)で2回焼成を行う場合においても、ほぼ同様の結果が得られる。また、図3では、520℃で焼成した後に460℃焼成するという2回焼成後までの測定結果を示したが、更に、460℃以下の温度で3回目の焼成を行ってその後測定を行った場合にも、2回焼成後の結果と同様の傾向を示す結果が得られた。即ち、図3の一点鎖線で示されるような2回焼成後の輝度及び発光強度の傾向は、更に焼成を加えてもあまり変動しないことがわかった。

【0041】(その他の事項)上記実施の形態では、E

12

u<sup>2+</sup>イオンを付活剤として含有する青色蛍光体の例として、BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>で表される蛍光体を示したが、本発明はこれに限られず、BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>やBa<sub>2</sub>Sr<sub>1-x</sub>MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>といった青色蛍光体を用いる場合においても適用可能である。即ち、BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>では、Ba元素に対するEu<sup>2+</sup>イオンの置換量を、Ba<sub>2</sub>Sr<sub>1-x</sub>MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>では、Ba元素とSr元素の和に対するEu<sup>2+</sup>イオンの置換量を、8at%以下(好ましくは1~6at%)に設定することによって、同様の効果を得ることができる。また、上記実施の形態では、AC型のPDPを例にとって説明したが、DC型のPDPについても同様のことが言える。また、上記実施の形態で説明した青色蛍光体は、必ずしもPDPだけに用いられるものではなく、例えば蛍光燈にも用いることができる。そして、その場合も同様の効果を奏する。

【0042】

【発明の効果】以上のように本発明は、母体材料中の置換対象の元素がEu<sup>2+</sup>イオンで置換された蛍光体材料、特に組成式がBaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>で表される蛍光体において、置換対象の元素(Ba)に対するEu<sup>2+</sup>イオンの置換量を8at%以下、好ましくは1~8at%に設定することによって、従来よりも耐熱性の高い蛍光体層を形成し、蛍光体層の輝度並びに発光強度を向上させることを可能とした。そして、このような蛍光体材料を青色蛍光体材料として用いると、PDP作製時の焼成プロセスにおける蛍光体層の熱劣化が抑えられ、PDPの両質及び輝度を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施の形態に係る交流面放電型PDPの構成を示す概略断面図である。

【図2】実施の形態で蛍光体層を形成する際に用いるインキ塗布装置の概略構成図である。

【図3】実施例の蛍光体材料を用いた実験結果を示す特性図である。

【図4】従来の交流面放電型PDPの一例を示す概略断面図である。

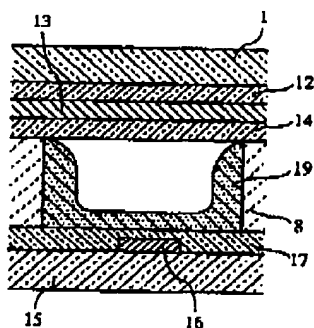
【符号の説明】

- |    |         |
|----|---------|
| 11 | 前面ガラス基板 |
| 12 | 表示電極    |
| 13 | 誘電体ガラス層 |
| 14 | 保護層     |
| 15 | 背面ガラス基板 |
| 16 | アドレス電極  |
| 17 | 可視光反射層  |
| 18 | 隔壁      |
| 19 | 蛍光体層    |
| 20 | インキ塗布装置 |

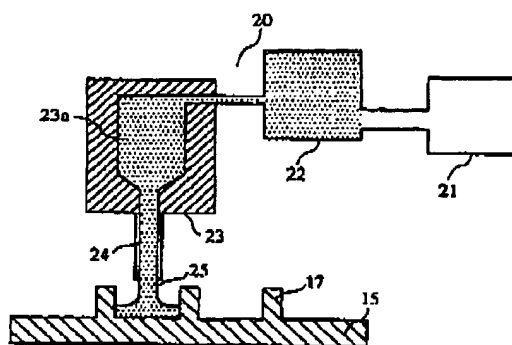
(8)

特開平11-246856

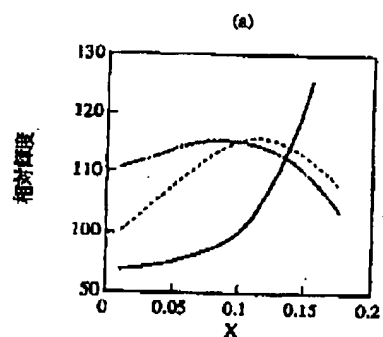
【図1】



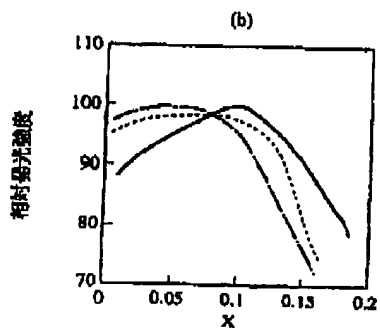
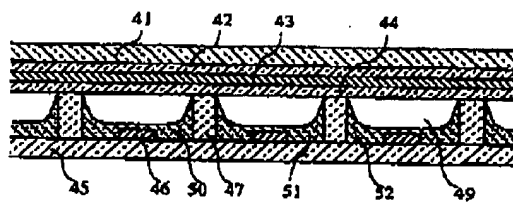
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>4</sup>  
H01J 11/02

識別記号

F I  
H01J 11/02

B